




W 1885-01



PROCESS FOR PREPARING COMPOSITIONS BASED ON THERMOPLASTIC POLYMERS AND POLYAMIDES

Patent number: WO9820074
Publication date: 1998-05-14
Inventor: WEBER MARTIN (DE); PIPPER GUNTER (DE); FISCH HERBERT (DE)
Applicant: BASF AG (DE); WEBER MARTIN (DE); PIPPER GUNTER (DE); FISCH HERBERT (DE)
Classification:
- international: C08G69/16; C08G69/18; C08J3/09; C08L77/02; C08G69/00; C08J3/02; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/02; C08G69/16; C08G69/18; C08J3/09
- european: C08G69/16; C08G69/18; C08J3/09B4; C08L77/02
Application number: WO1997EP05795 19971021
Priority number(s): DE19961045131 19961104

Also published as:

 EP0935638 (A1)
 DE19645131 (A1)
 BR9712733 (A)

Cited documents:

 EP0494450
 EP0374988
 DE4102996

[Report a data error here](#)

Abstract of WO9820074

The invention concerns a process for preparing compositions containing at least one thermoplastic polymer A and at least one polyamide B by dissolving the thermoplastic polymer A in at least one lactam b and optionally further polyamide-forming monomers b, and subsequent polymerization of the monomers b. The monomers b are polymerized in the presence of between 0.001 and 5 wt % water, relative to the monomers b.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-503463
(P2001-503463A)

(43) 公表日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 G 69/16		C 0 8 G 69/16	
C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04	
25/04		25/04	
71/12		71/12	
77/02		77/02	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-520995	(71) 出願人	ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト
(86) (22) 出願日	平成9年10月21日 (1997. 10. 21)		ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴ イッヒスハーフェン (番地なし)
(85) 翻訳文提出日	平成11年4月30日 (1999. 4. 30)	(72) 発明者	マーティン ヴェーバー
(86) 国際出願番号	P C T / E P 9 7 / 0 5 7 9 5		ドイツ連邦共和国 D-67487 マイカマ ー ディーデスフェルダール シュトラッセ 26
(87) 国際公開番号	W O 9 8 / 2 0 0 7 4	(72) 発明者	グンター ビパー
(87) 国際公開日	平成10年5月14日 (1998. 5. 14)		ドイツ連邦共和国 D-67098 パート デュルクハイム シュランゲンターラー ヴェーク 10
(31) 優先権主張番号	1 9 6 4 5 1 3 1 . 0	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(32) 優先日	平成8年11月4日 (1996. 11. 4)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリマーおよびポリアミドをベースとする組成物の製造法

(57) 【要約】

熱可塑性ポリマーA少なくとも1種及びポリアミドB少なくとも1種を含有する組成物は、熱可塑性ポリマーAを少なくとも1種のラクタムb中に、かつ所望の場合には更なるポリアミド形成性モノマーb中に溶かし、次いでモノマーbを、モノマーbに対して0.001~5重量%の水の存在下に重合させる方法で、重合させることにより製造される。

【特許請求の範囲】

1. 熱可塑性ポリマーAを少なくとも1種のラクタムb中に、かつ所望の場合には更なるポリアミド形成性モノマーb中に溶かし、次いでモノマーbを重合させる方法で少なくとも1種の熱可塑性ポリマーA及び少なくとも1種のポリアミドBを含有する組成物を製造する場合に、この際、少なくとも1種のラクタムb及び所望の場合には更なるポリアミド形成性モノマーbを、モノマーbに対して0.001～5重量%の水の存在下に重合させることを特徴とする、少なくとも1種の熱可塑性ポリマーA及び少なくとも1種のポリアミドBを含有する組成物を製造する方法。

2. 使用されるポリマーAは、ポリエーテルイミド、ポリアリーレンエーテル、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、スチレンコポリマー又はエチレンコポリマーである、請求項1に記載の方法。

3. 使用されるラクタムbは、ε-カプロラクタムである、請求項1又は2に記載の方法。

4. 分子量をもう一つの工程で増加させる、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

5. 分子量増加を、抽出又は加熱又はこれら方法の組み合わせにより達成する、請求項4に記載の方法。

6. 請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法

で製造できる組成物。

7. 少なくとも1種のゴム、填料又は補強剤又は他の添加剤又はこれらの2種以上の混合物を含有する、請求項6に記載の組成物。

8. 請求項6に記載の組成物の、ポリマーブレンド中での相容化剤としての使用。

9. 請求項6に記載の組成物を含有する、ポリマーブレンド。

10. 填料又は補強剤を含有する、請求項8に記載のポリマーブレンド。

11. 填料又は補強剤としてのタルクを含有する、請求項9に記載のポリマーブレンド。

12.

α) ポリマーAと相容性のポリマー少なくとも1種

1～97重量%

β) ポリアミドBと相容性のポリマー少なくとも1種

1～97重量%

γ) 請求項6に記載の組成物 2～80重量%

δ) ゴム耐衝撃性改良剤 0～40重量%

ε) 填料又は補強剤又はそれらの混合物

0～60重量%

χ) 添加剤 0～30重量%

(ここで、重量%はポリマーブレンドの全重量に対する)を含有する、請求項8から10までのいずれか1項に記載のポリマーブレンド。

13. 成形体、フィルム又は繊維の製造のための、請求項6に記載の組成物又は請求項7から11までのいずれか1項に記載のポリマーブレンドの使用。

14. 請求項6に記載の組成物を含有する成形体、フィルム又は繊維。

【発明の詳細な説明】

熱可塑性ポリマーおよびポリアミドをベースとする組成物の製造法

本発明は、少なくとも1種のポリマーAおよび少なくとも1種のポリアミドBを含有する組成物を、熱可塑性ポリマーAを少なくとも1種のラクタムbおよび、所望であれば更にポリアミド形成性モノマーb中に溶解させ、次いでモノマーbを重合させることによって製造するための改善された方法に関する。更に、本発明は、該方法によって製造された組成物、その使用および該組成物を含有するポリマーブレンド、成形体、フィルムまたは繊維に関する。

ポリアミドは種々の方法で製造することができる。ポリアミドを得るための1つの方法は、ラクタムの開環を伴う加水分解重合 (hydrolytic polymerization) である。工業的に大規模にも使用することができる該方法の変法は、例えばDE-A 4 3 2 1 6 8 3号に記載されている。

ポリアミドと非晶質プラスチック、例えばポリアリーレンエーテルスルホンまたはポリエーテルイミドとのブレンドは公知である。該ブレンドの機械的特性は、非晶質ポリマーがポリアミド中に微細に分散されると、より一層良好であることである。

US 3, 7 2 9, 5 2 7号は、就中、かかるブレンドがポリアリーレンエーテルスルホンの存在下にε-カプロラクタムを重合させることによって製造できることを記載している。DE-A 4 1 0 2 9 9 6号は、同様に、非晶質ポリマー、例えばポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミドまたはスチレンコポリマーの存在下にラクタムを重合させポリマーアロイを製造することを提案している。重合は強塩基によって開始される。

ポリマーブレンド成分を融液として、例えば押出機中で混合する場合、一般に、これらには相溶化剤 (compatibilizer) が添加される。EP-A 3 7 4 9 8 8号、Mc グラス他 (Mc Grath et al. Polym. Prepr. 14-(1973), 1032) またはコーニング他 (Corning et al., Makromol. Chem. Macromol. Symp. 75(1993), 159) によれば、適当な相溶化剤は、ポリアミドセグメントおよびポリアリーレンエーテルスルホンセグメントを有するコポリマーであり、これらはポリアリーレン

エーテルスルホンをラクタム融液中に溶解させ、かつ強塩基の存在および水の不在下にラクタムを重合させることによって製造される。

押出機中でのポリエーテルイミドまたはポリスルホンの存在下におけるラクタムのアニオン重合の研究は、例えばバンプスキルク他 (VanBuskirk et al. Polym. Prepr. 29(1) (1988), 557) によっても発表されて

いる。

前記の方法は、熱可塑性ポリマーのポリマー鎖が反応混合物中に存在する陰イオンによる攻撃によって分解するという欠点を有している。更に、アニオン重合は、重合度を制御するための特殊な技術的処置を必要とする。それというのも、一般に、該反応は非常に迅速に起こり、かつ粘度が短時間内に急に増加するからである。従って、定義された構造、すなわち鎖長または粘度の生成物は、得られるとしても困難を伴ってのみ可能である。更に、生成物は触媒残留物および分解生成物または副生成物を含有し、これらは屢々除去不可能である。該重合を押出機中で実施する場合、屢々完全な変換が達成されず、従って最終生成物は、なお残留モノマーを含有する。更に、一般に暗色、例えば褐色の生成物だけが得られる。

シュナップレガー他 (Schnablegger et al., Acta Polym. 46(1995), 307) は、 ϵ -カプロラクタムと末端アミノフェニル基を有するポリアリーレンエーテルスルホンとの反応を記載している。アミノ基は、 ϵ -カプロラクタムと反応し開環が起こり、従って重合反応が開始する。反応は水の不在下で実施され、かつリン酸を触媒として使用してもよい。この方法の欠点は、1本のポリマー鎖に対して2個の末端アミノフェニル基を有するポリアリーレンエーテルスルホンが高価な手法によってのみ純粋な形で製造することができる

ことである。

本発明の課題は、非常に広範な熱可塑性プラスチックおよびポリアミドをベースとし、かつ該熱可塑性プラスチックが分解するとしても僅かな程度である微細に分散された組成物を得るための改善された方法を提供することである。更に、

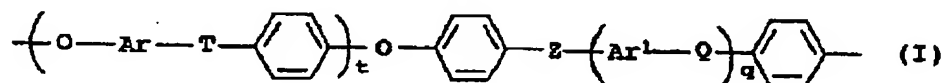
この改善された方法は、製造する組成物の粘度の良好な制御を可能にすべきである。更に、改善された方法によって、良好な機械的特性を有し、かつ製造中に純粋な形で得られるかまたは容易に精製できるかのいずれかの生成物を得ることも可能にすべきである。

前記課題は、少なくとも1種の熱可塑性ポリマーAおよび少なくとも1種のポリアミドBを含有する組成物を、熱可塑性ポリマーAを少なくとも1種のラクタムbおよび、所望であれば更にポリアミド形成性モノマーb中に溶解させ、次いでモノマーbをモノマーbに対して0.001~5重量%の水の存在下で重合させるモノマーbの重合によって製造するための方法によって解決されることが判明した。

適当な熱可塑性ポリマーAは、ラクタムまたは他のポリアミド形成モノマーbとのそれらの混合物中に溶解し、かつ重合に悪影響を及ぼさない全ての非晶質ポリマーである。本発明によれば、溶解は観測者に透明に見える融液の製造を意味し、すなわちポリマーAは物理的に溶解するかまたは微細に分散された形で存在

してもよいと解される。適当な非晶質ポリマーAは、ポリアリーレンエーテル、例えばポリアリーレンエーテルスルホンまたはポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレンおよびスチレンコポリマー、例えばスチレン/アクリロニトリルコポリマー、スチレン/ジエンコポリマー、ジエンまたはアクリレートゴムをベースとするグラフトコポリマー、例えばABS（アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン）、ASA（アクリロニトリル/スチレン/アクリレート）またはAES（アクリロニトリル/エチレン/スチレン）、または他のエチレンコポリマーである。

特に適当なポリアリーレンエーテルは、一般式（I）：



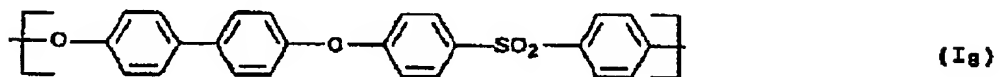
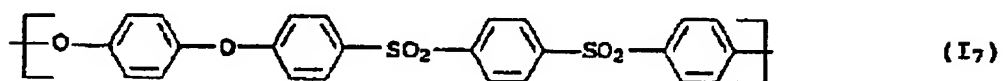
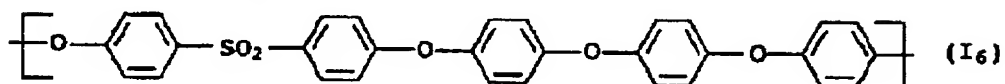
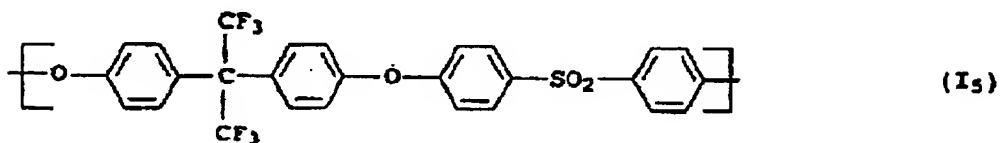
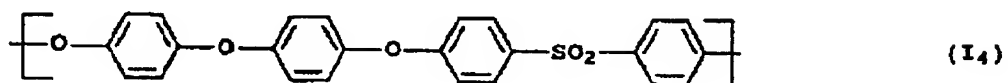
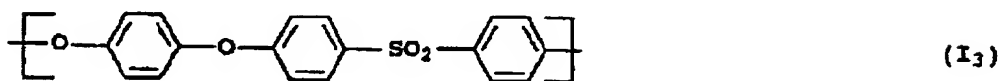
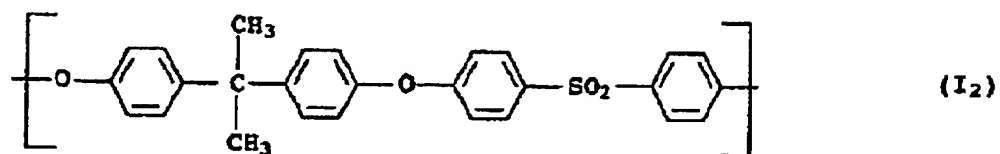
のものである。一般式I中のtおよびqはそれぞれ0、1、2または3であってもよい。T、QおよびZは、互いに独立して同一または異なってもよい。前記のものは、化学結合または-O-、-SO₂-、-S-、C=O、-N=N-およ

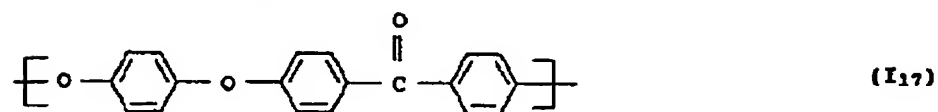
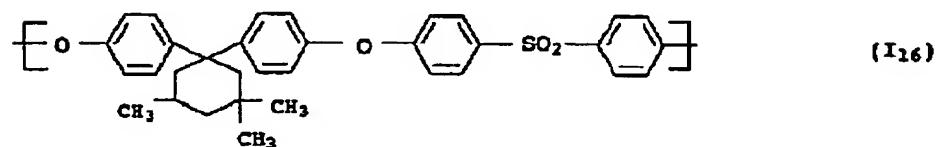
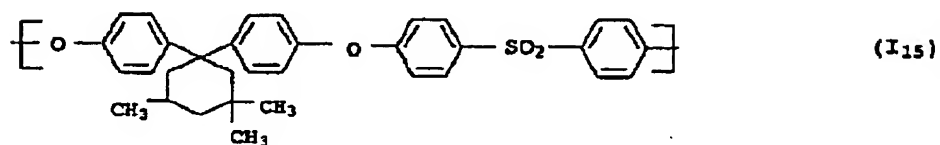
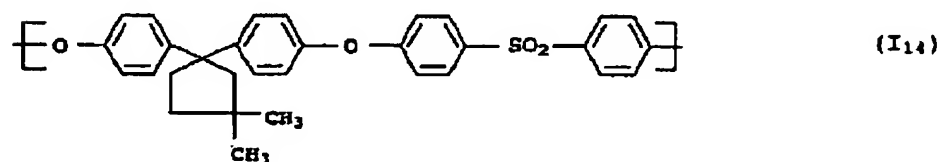
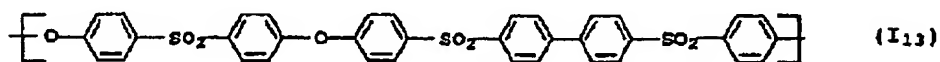
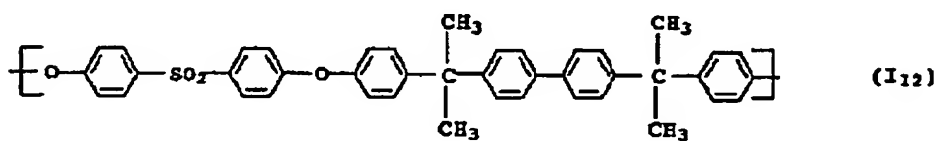
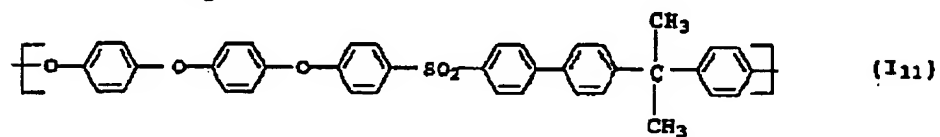
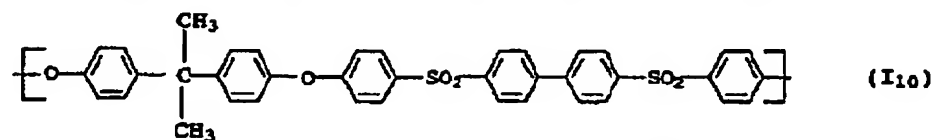
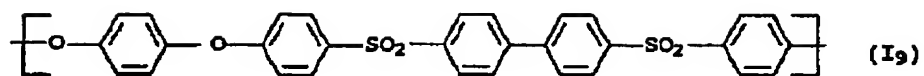
び $S=O$ から選択される基であってもよい。更に、 T 、 Q および Z は一般式： $-R^aC=CR^b-$ または $-CR^cR^d-$ [式中、 R^a および R^b はそれぞれ水素または $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルであり、 R^c および R^d はそれぞれ水素、 $C_1 \sim C_{10}$ -

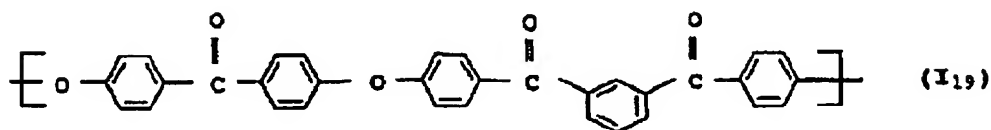
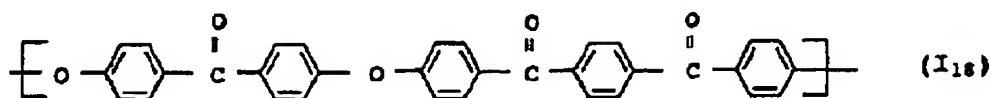
アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 t -ブチルまたは n -ヘキシル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシまたは n -ブトキシ、または $C_6 \sim C_{18}$ -アリール、例えばフェニルまたはナフチルである] の基であってもよい。 R^c および R^d は、これらが結合している炭素原子と一緒に結合し 4 ~ 7 個の炭素原子のシクロアルキル環を形成してもよい。これらのなかで有利なものはシクロペンチルおよびシクロヘキシルである。シクロアルキル環は、非置換または 1 個以上、有利には 2 個または 3 個の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基で置換されていてもよい。シクロアルキル環の有利な置換基はメチルである。有利には、ポリアリーレンエーテル [T 、 Q および Z はそれぞれ $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $C=O$ 、化学結合または式 $-CR^cR^d-$ の基である] が使用される。有利な基 R^c および R^d は水素およびメチルである。基 T 、 Q および Z のなかで、少なくとも 1 個は $-SO_2-$ または $C=O$ である。 t および q が両者とも 0 であれば、その際 Z は $-SO_2-$ または $C=O$ のいずれかであり、有利には $-SO_2-$ である。 $-Ar$ および Ar^1 はそれぞれ $C_6 \sim C_{18}$ -アリール、例えば 1, 5-ナフチル、1, 6-ナフチル、2, 7-ナフチル、1, 5-アントリル、9, 10-アントリル、2, 6-アントリル、2, 7-アントリルまたはビフェニル、特にフェニルである。有

利には、これらのアリール基は非置換である。しかしながら、これらは、1 個以上、例えば 2 個の置換基を有していてもよい。適当な置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 t -ブチルまたは n -ヘキシル、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール、例えばフェニルまたはナフチル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシまたは n -ブトキシおよびハロゲンである。これらのなかで有利な置換基は、メチル、フェニル、メトキシおよび塩素である。

幾つかの適当な繰返し単位を以下に示す：







繰返し単位 (I₁)、(I₂) または (I₈) を有するポリアリーレンエーテルは、より特に有利である。これらは、例えば繰返し単位 (I₁) 0～100モル%および繰返し単位 (I₂) 0～100モル%を有するポリアリーレンエーテルである。

また、ポリアリーレンエーテルは、ポリアリーレンエーテルセグメントおよび他の熱可塑性ポリマー、例えばポリエステル、芳香族ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリシロキサン、ポリイミドまたはポリエーテルイミドのセグメントが存在するコポリマーまたはブロックコポリマーであってもよい。コポリマー中のブロックまたはグラフトの数平均分子量は、一般に1000～30000g/モルである。異なる構成のブロックが交互にまたはランダムに並んでもよい。コポリマーまたはブロックコポリマー中のポリアリーレンエーテルの重量による量は、一般に少なくとも10重量%であり、かつ97重量%以下であってもよい。ポリアリーレンエーテル90重量%以下を含有するコポリマーまたはブロックコポリマーが有利である。ポリアリーレンエーテル20～80重量

%を含有するコポリマーまたはブロックコポリマーが特に有利である。

他の適当なポリアリーレンエーテルは、酸基または無水物基を有するモノマーで変性されたものである。かかるポリアリーレンエーテルは、例えば酸基および/または無水物基を有する相応のモノマーから出発して製造することができる。また、これらは該モノマーをポリアリーレンエーテル鎖上にグラフトすることによっても得られる。適当な酸基はカルボン酸基、スルホン酸基およびリン酸基である。ポリマー鎖上にわたり酸基を順番にかまたはランダムに分布して含有するポリアリーレンエーテルスルホンが特に有利であり、該酸基は、例えばアリーレ

ン基またはアルキレン中間要素(alkylene intermediate member)に結合することが可能である。例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸または特に有利には4, 4'-ジヒドロキシ吉草酸で変性され手イルポリアリーレンエーテルスルホンが適当である。かかるポリアリーレンエーテルスルホンの例は、例えばEP-A 1 8 5 2 3 7号中に挙げられている。

2種以上の異なるポリアリーレンエーテルスルホンの混合物を使用してもよい。

一般に、ポリアリーレンエーテルは、5 0 0 0 ~ 6 0 0 0 の数平均分子量 \bar{M}_n および相対粘度 0 . 2 0 ~ 0 . 9 5 d l / g を有する。ポリアリーレンエーテル

の溶解度によって、相対粘度はフェノールおよびジクロロベンゼンの混合物中の1重量%濃度のN-メチルピロリドン溶液中または96%濃度の硫酸中のいずれかで、その都度20℃および25℃で測定される。

繰返し単位Iを有するポリアリーレンエーテルは、自体公知であり、公知方法で製造することができる。

これらは、例えば芳香族ビスハロゲン化合物および芳香族ビスフェノールのアルカリ金属複塩の縮合によって形成される。また、これらは、例えば芳香族ハロフェノールのアルカリ金属塩を触媒の存在下に自己縮合することによって製造することもできる。カルボニル官能基を有するポリアリーレンエーテルは、求電子性(フリーデルクラフツ)重縮合によって得ることもできる。求電子性重縮合においては、塩化ジカルボニルまたはホスゲンと、求電子性置換基で交換可能な2個の水素原子を有する芳香族化合物とを反応させるか、または酸クロリド基および置換可能な水素原子を両者とも有する芳香族カルボニルクロリドを自己重縮合をさせるかのいずれかによってカルボニル架橋(carbonyl bridge)が形成される。

ポリアリーレンエーテルの合成に有利な作業条件は、例えばEP-A 1 1 3 1 1 2号およびEP-A 1 3 5 1 3 0号に記載されている。無水のアルカリ金属炭

酸塩、特に炭酸カリウムの存在下での非プロトン性溶剤、特にN-メチルピロリドン中でのモノマーの反応

が特に適当である。また、融液中でモノマーを反応させるのは、多くの場合に有利であると判明した。

一般式 I のポリアリーレンエーテルは、末端基として、例えばヒドロキシル、塩素、アルコキシ、有利にはメトキシ、フェノキシ、アミノまたは無水物基または前記の末端基の混合物を有してよい。

また、熱可塑性ポリマー A は、置換、特に二置換されたポリフェニレンエーテルをベースとする化合物であり、1 単位のエーテル酸素は隣接する単位のベンゼン核に結合している。有利には、酸素原子に対して 2-および/または 6-位で置換されたポリフェニレンエーテルが使用される。置換基の例は、ハロゲン、例えば塩素または臭素、炭素原子 20 個以下の長鎖アルキル、例えばラウリルおよびステアリル、および有利には α 第三級水素原子を有さない炭素原子 1~4 個の短鎖アルキル、例えばメチル、エチル、プロピルまたはブチルである。アルキル鎖も、ハロゲン、例えば塩素または臭素、またはヒドロキシルによって一置換または多置換されていてもよい。可能な置換基の更なる例は、有利には 1~4 個の炭素原子のアルコキシ、または非置換またはハロゲンおよび/または前記定義による C_1 ~ C_4 -アルキルによって一置換または多置換されたフェニルである。異なるフェノールのコポリマー、例えば 2, 6-ジメチルフェノールおよび 2, 3, 6-トリメチルフェノールのコポリマーも適当であ

る。勿論、異なるポリフェニレンエーテルの混合物も使用できる。

本発明により使用することができるポリフェニレンエーテルの例は、
ポリ (2, 6-ジラウリル-1, 4-フェニレンエーテル)、
ポリ (2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、
ポリ (2, 6-ジメトキシ-1, 4-フェニレンエーテル)、
ポリ (2, 6-ジエトキシ-1, 4-フェニレンエーテル)、
ポリ (2-メトキシ-6-エトキシ-1, 4-フェニレンエーテル)、

ポリ(2-エチル-6-ステアリルオキシ-1,4-フェニレンエーテル)、
ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、
ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、
ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレンエーテル)、
ポリ(2-エトキシ-1,4-フェニレンエーテル)、
ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル)、

ポリ(2,5-ジブromo-1,4-フェニレンエーテル)である。

有利に使用されるポリフェニレンエーテルは、1～4個の炭素原子を有するアルキルで置換されたもの、例えば

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、
ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)、
ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、
ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、
ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレンエーテル)および
ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)である。

本発明の目的のためには、ポリフェニレンエーテルは、モノマー、例えばフマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸で変性されているものも意味すると解されるべきである。

かかるポリフェニレンエーテルは、就中WO 87/00540号に記載されている。

組成物中に使用されるポリフェニレンエーテルは、特に重量平均分子量 M_w 約8000～70000、有利

には約12000～50000、特に約20000～49000を有するものである。

これは、固有粘度約0.18～0.7、有利には約0.25～0.55、特に約0.30～0.50 dl/g (クロロホルム中25℃で測定)に相当する。

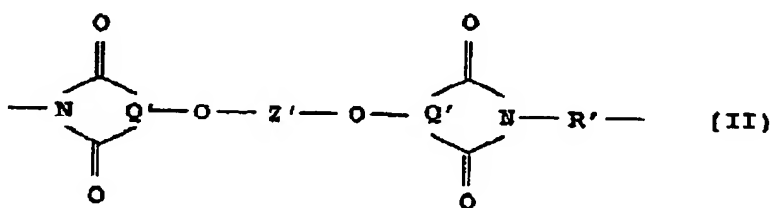
ポリフェニレンエーテルの分子量は、一般にゲル浸透クロマトグラフィー(タ

イブA803、A804およびA805のSchodex分離カラム0.8×50cm、室温で溶離剤としてテトラヒドロフランを使用する)によって測定することができる。ポリフェニレンエーテル試料を、テトラヒドロフラン中に超大気圧下110℃で溶解させ、0.25重量%濃度の溶液0.16mlを注入する。

検出は、一般にUV検出器を使用して実施する。カラムを、絶対分子量分布(absolute molecular distribution)をGPC/レーザ光散乱の組合せによって測定したポリフェニレンエーテル試料で校正した。

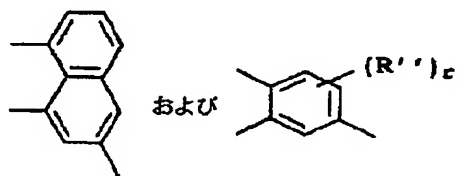
他の適当な熱可塑性ポリマーAはポリエーテルイミドまたは種々のポリエーテルイミドのブレンドである。

原則的に、使用されるポリエーテルイミドは、脂肪族または芳香族のいずれかであってもよい。主鎖中に脂肪族基および芳香族基の両者を有するポリエーテルイミドも適当である。例えば、一般式II:



[式中、

Q' は、例えば

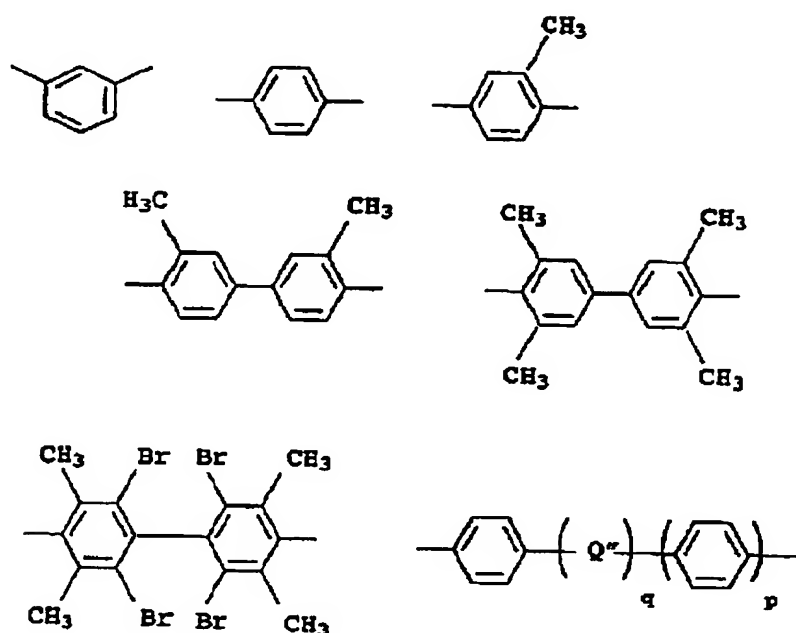


から選択され、かつ

Z' およびR' は、互いに独立して同一または異なってもよい] の繰返し単位を有するポリエーテルイミドを使用することができる。Z' およびR' は、例えばC₁~C₃₀-アルキレンであってもよい。アルキレン基は、直鎖状または分枝鎖状であるか、または閉じて環化しているかのいずれでもよい。これらの例は、メチレン、エチレン、n-プロピレン、イソプロピレン、シクロヘキシレンおよび

n-デシレンである。しかしながら、Z' および R' は、C₇~C₃₀-アルキルアリーレンであってもよい。この例は、ジフェニレンメタン、ジフェニレンエタンおよび2,2'-ジフェニレンプロパンである。更に、Z' および R' は、C₆~C₁₈-アリーレン、例えばフェニレンまたはビフェニレン

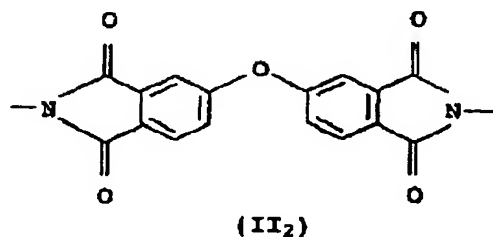
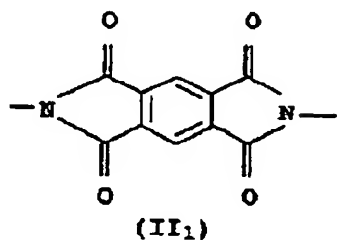
であってもよい。前記の基は、1個以上の置換基によって置換されているかまたはヘテロ原子またはヘテロ原子の基によって中断されていてもよい。特に有利な置換基は、ハロゲン、有利には塩素または臭素、またはC₁~C₁₀-アルキル、特にメチルまたはエチルである。有利なヘテロ原子またはヘテロ原子の基は、-SO₂-, -O-および-S-である。幾つかの適当な基Z' およびR' を、例により以下に示す：



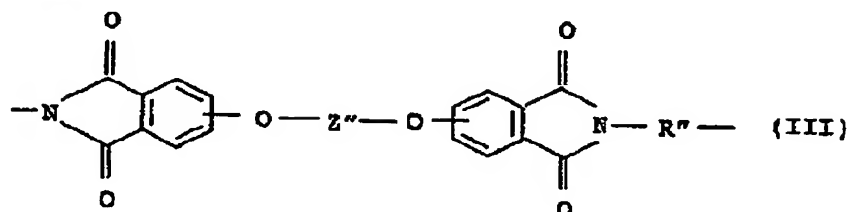
[式中、

Q'' は、-C_yH_{2y}-, -CO-, -SO₂-, -O-または-S-であってもよく、q は0または1であり、p は0または1であり、かつ y は1~5の整数である]。R'' は、C₁~C₁₀-アルキルまたはC₁~C₁₀-アルコキシであってもよく、かつ r は0または1で

あってもよい。更に、ポリエーテルイミドは、一般式 I I の単位の他に更にイミド単位を有していてもよい。例えば、式 I I₁ および I I₂ の単位またはその混合物が適当である：

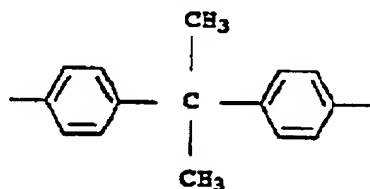


有利には、一般式 I I I :

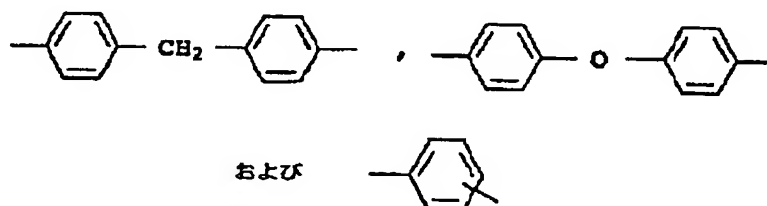


〔Z'' および R'' は、Z' および R' と同じものである〕の繰返し単位を有するポリエーテルイミドが使用される。

特に有利なポリエーテルイミドは、繰返し単位を有し、その中の Z'' は、

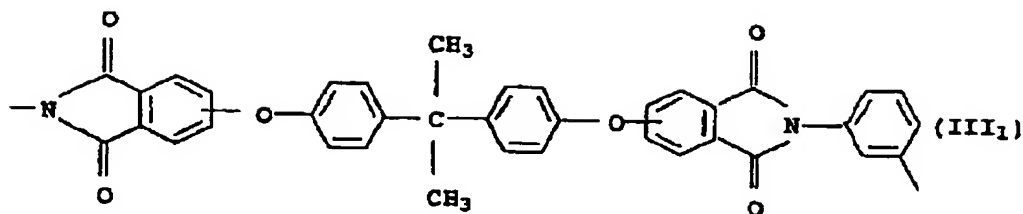


であり、かつ R'' は、



から選択される。

より特に有利なポリエーテルイミドは式 (I I I₁) :



の繰返し単位を有する。

一般に、ポリエーテルイミドは数平均分子量 (M_n) 5000～50000、有利には8000～40000を有する。これらは公知であるか、または公知方法により得られるかのいずれかである。

従って、適当な二無水物 (dianhydride) を、適当なジアミンと反応させ、ポリエーテルイミドを得ることができる。一般に、この反応は、溶剤の不在または不活性溶剤中に100～250℃で実施される。特に適当な溶剤は、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-クレゾールである。また、ポリエーテルイミドは融液中、200～400℃、有利には230～300℃で製造することもできる。ポリエーテルイミドの製造のためには、

一般に二無水物を等モル比でジアミンと反応させる。しかしながら、二無水物またはジアミンの一定モル、例えば0.1～5モル%の過剰であってもよい。

本発明によれば、ポリマーAとしてポリスチレンを使用することもできる。特に好適なモノマーはスチレン、並びに核又は側鎖上でアルキル化されたスチレンである。例は、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、スチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン及び*p*-*t*-ブチルスチレンである。しかしながら、スチレン単独を使用するのが有利である。

ホモポリマーは、一般に公知の塊状、溶液又は懸濁法で製造される (Ullmanns Enzyklopädie der techn.

Chemie, Volume 19, 265 272頁, Verlag Chemie, Weinheim 1980参照)。ホモポリマーは重量平均分子量 M_w 100～300000を有してよく、これは公知方法で測定できる。

加えて、この熱可塑性ポリマーAは、スチレンをベースとするコポリマーであ

ってよく、これは、本発明によれば、他のビニル芳香族モノマー、例えば α -メチルスチレン又は他の置換スチレン、例えば $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルスチレン、例えばメチルスチレン又は種々のビニル芳香族モノマーの混合物をベースとするコポリマーを意味するとも理解される。例えばスチレン、 α -メチルスチレン又は置換スチレン、N-フェニルマレイミド又はこれらの混合物50～95、有利

に60～80重量%及びアクリロニトリル、メタクリロトリル、メチルメタクリレート又は無水マレイン酸又はこれらの混合物5～50、有利に20～40重量%を含有するスチレンコポリマーが好適である。

このスチレンコポリマーは、樹脂状で、熱可塑性であり、ゴム不含である。特に有利なスチレンコポリマーは、スチレンとアクリロニトリル及び所望の場合にはメチルメタクリレートとの、 α -メチルスチレンとアクリロニトリル及び所望の場合にはメチルメタクリレートとの、及び、スチレン及び α -メチルスチレンとアクリロニトリル及び所望の場合にはメチルメタクリレートとの、及びスチレンと無水マレイン酸とのコポリマーである。記載の複数のスチレンコポリマーを同時に使用することもできる。

これらのスチレンコポリマーは、それ自体公知であるか又はラジカル重合により、特にエマルジョン、懸濁液、溶液及び塊状重合により製造することができる。これらは、通常、重量平均分子量 M_w 約40000～2000000に相当する粘度数約40～160を有する。

ビニル芳香性モノマー、例えばスチレン又は α -メチルスチレンと共役ジエンとのスチレンコポリマーも、この新規方法で使用する事ができる。特に好適なビニル芳香族モノマーはスチレンである。特に、ブタジエン又はイソプレンが共役ジエンとして使用され、

ブタジエンが特に有利に使用される。ビニル芳香族モノマーを先ず共役ジエンと重合させ、次いで、この生成物を水素添加反応に供することにより得られるコポリマーもスチレンコポリマーとして使用できる。

このようなスチレンコポリマーは、特にビニル芳香族モノマーと共役ジエンと

のアニオン重合により得られる。これは、主にこれらコポリマーのブロックコポリマーを生じる。このようなスチレンコポリマーの製造法は、一般に公知である（US-A 3595942）。

使用されるスチレンコポリマーは任意の所望構造のものであってよく、三ブロック構造及び分枝された、即ち多ブロック構造を有する星形構造を有するブロックコポリマーが特に有利である。ビニル芳香族モノマー及びジエンモノマーからの星形ブロックコポリマーの合成は、ドイツ公開特許出願DOS 1959922号の対象であり、複数開始を用いる星形ブロックコポリマーの合成は、DE 2550226及びUS-A 3639517の対象である。

好適なモノマー及び開始剤は、同様に前記公報中に記載されている。ビニル芳香族モノマーとしてのスチレン及び共役ジエンモノマーとしてのブタジエン及び／又はイソプレンをベースとするブロックコポリマーが特に有利である。使用されるスチレンコポリマー中のビニル芳香族モノマーの割合は、一般に25～95

、有利に40～90重量%である。

使用される熱可塑性ポリマーAは、更に、有利に次のものより成るグラフトコポリマーであってよい：

a₁) 0℃より低いガラス転移温度を有するエラストマーポリマーを有するグラフトベース

約40～80、有利に約50～70重量%及び

a₂)

a₂₁) 前記一般式I I Iのスチレン又は置換スチレン又はメチルメタクリレート又はこれらの混合物約50～95、有利に約60～80重量%及び

a₂₂) アクリロニトリル、メタクリロトリル、メチルメタクリレート、無水マレイン酸又はこれらの混合物

約5～50、有利に約20～40重量%より成るグラフト層

約20～60、有利に約30～50重量%。

グラフトベース（a₁）を得るために好適なポリマーは、そのガラス転移温度が10℃より低い、特に0℃より低い、有利には-20℃より低いものである。

その例は、天然ゴム、共役ジエン又はこれと他のコポリマーとの混合物をベースとする合成ゴム及び更なるコモノマーを含有してよいアクリル酸のC₁~C₈-アルキルエステルをベースとするエラストマーである。

有利なグラフトベース (a₁) は、ポリブタジエン及びブタジエンとスチレンとのコポリマーである。

更なる有利なグラフトベース (a₁) は次のものより成るものである：

a₁₁) アルキル基が炭素原子1~8を有するアルキルアクリレート、有利にn-ブチルアクリレート及び/又は2-エチルヘキシルアクリレート少なくとも1種、特に単一アルキルアクリレートとしてのn-ブチルアクリレート70~99.9、有利に99重量%、

a₁₂) 他の共重合可能な、モノエチレン系不飽和モノマー、例えばブタジエン、イソプレン、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート及び/又はビニルメチルエーテル0~30、特に20~30重量%

及び

a₁₃) 架橋結合に影響する、重合可能な、多官能性の、有利に2官能性又は3官能性のモノマー

0.1~5、有利に1~4重量%。

このタイプの好適な2官能性又は多官能性の架橋性モノマー (a₁₃) は、有利に2個、必要なら3個又はそれ以上の、共重合可能で、1, 3-位で共役されていないエチレン性二重結合を有するモノマーである。好適な架橋結合性モノマーの例は、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル及びイソシアヌル

酸トリアリルである。トリシクロデセニルアルコールのアクリレートは特に有利な架橋結合性モノマーであることが立証された (DE-A-1260135 参照)。

このタイプのグラフトベースもそれ自体公知であるか又は文献中に記載されている。

有利なグラフト層 (a_2) は、その中の (a_{21}) がスチレン又は α -メチルスチレンであるものである。有利に使用されるモノマー混合物は、特にスチレンとアクリロニトリル、 α -メチルスチレンとアクリロニトリル、スチレン、アクリロニトリルとメチルメタクリレート、スチレン、N-フェニルマレイミドと無水マレイン酸である。グラフト層は、成分 (a_{21}) と (a_{22}) を共重合させることにより得られる。

グラフトコポリマーがポリブタジエンコポリマーより成るグラフトベース (a_1) を含有する場合には、用語ABSゴムが使用される。

自体公知のように、グラフト共重合は、溶液、懸濁液又は有利にはエマルジョン中で実施することができる。ABSゴムの製造及びエマルジョン中でのグラフト時に、グラフトコポリマーのソフト相は、 $0.08\mu\text{m}$ の平均粒子直径（積分質量分布の d_{50} 値）を有するのが有利である。例えば凝集又は種ラテックス法でエマルジョンを得ることにより粒子の寸法が増加すると、この d_{50} 値は、 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲にされ

る。このようなグラフト共重合時に、重合するモノマーの既に重合されたゴムへの少なくとも部分的な化学結合が起こり、この結合はおそらくゴム中に含有されている二重結合の所で起こる。こうして、モノマーの少なくとも一部分がゴム上にグラフト結合され、即ち共有結合により線状ゴム分子に結合される。

このグラフトは、複数の工程で、先ず、グラフトシェルを形成するモノマーの部分の上に、次いで残りの上にグラフトすることによっても行われる。

グラフトコポリマーのこのグラフトベース (a_1) が、成分 (a_{11})、必要に応じ (a_{12}) 及び (a_{13}) から成っている場合には、用語ABSゴムが使用される。それらの製造は、自体公知であるか又は自体公知の方法で実施することができる。

グラフトコポリマーのグラフト層は、1又は2工程で合成することができる。

グラフト層の1工程合成の場合には、 $95:5\sim 50:50$ 、有利には $90:10\sim 65:35$ の所望の重量比でのモノマー (a_{21}) と (a_{22}) の混合物を、エラストマー (a_1) の存在下に自体公知の方法で、有利にエマルジョン中で重

合させる。

グラフト層 (a_2) の2工程合成の場合には、第1工程は、一般に、(a_2) に対して20～70、有利には25～50重量%に達する。この製造のためにモノエチレン系不飽和芳香族炭化水素 (a_{21}) だけを

使用するのが有利である。

グラフト層の第2工程は、一般に各々の場合の (a_2) に対して30～80、特に50～75重量%に達する。記載のモノエチレン系不飽和芳香族炭化水素 (a_{21}) とモノエチレン系飽和モノマー (a_{22}) との一般に90:10～60:40、特に80:20～70:30の重量比 (a_{21}) / (a_{22}) の混合物がその製造のために使用される。

グラフト共重合の条件は、50～700 nmの粒子寸法 (積分質量分布の d_{50} 値) が生じるように選択するのが有利である。適当な手段は公知である。

粗粒ゴム分散液は、種ラテックス法により直接製造することができる。

非常に強靱な製品を得るためには、屢々、異なる粒子寸法を有するグラフトコポリマー少なくとも2種のブレンドを使用するのが有利である。

これを達成するために、ゴムの粒子寸法を公知方法で、例えば、凝集により増大させると、このラテックスは2モードの構成を有する (例えば50～180 nm及び200～700 nm)。

熱可塑性ポリマーAの更なる例は、 α -オレフィンのコポリマーである。この α -オレフィン、通常、炭素原子2～8のモノマー、有利にエチレン及びプロピレンである。炭素原子1～8のアルコール、有利にエタノール、ブタノール又はエチルヘキサノール及び

反応性コモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸から誘導されるアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート又はグリシジル (メタ) アクリレート及び更にビニルエステル、特に酢酸ビニルはコモノマーとして好適であることが立証された。種々異なるコモノマーの混合物も使用できる。コモノマーとしてのエチル又はブチルアクリレート及びアクリル酸及び

／又は無水マレイン酸とのエチレンコポリマーは特に好適であると立証された。

コポリマーは400～4500バールでの高圧法で又はコモノマーをポリ- α -オレフィン上にグラフトすることにより製造することができる。コポリマー中の α -オレフィンの量は、一般に99.95～55重量%である。

例えば ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム及びラウロラクタム及びこれらの混合物、特に ϵ -カプロラクタムをラクタムbとして使用することができる。

ジカルボン酸、例えば炭素原子数6～12、特に6～10のアルカンジカルボン酸、例えばアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸又はセバシン酸及びテレフタル酸及びイソフタル酸、ジアミン、例えばC₄～C₁₂-アルキルジアミン、特に炭素原子数4～8のもの、例えばヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン又はオクタメチレンジアミン及

びm-キシリレンジアミン、ビス-(4-アミノフェニル)メタン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン又はビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン及びジカルボン酸とジアミンとの混合物を、それぞれ任意の所望の組み合わせで、しかしながら、有利には相互に当量比で、例えばヘキサメチレンジアンモニウムアジペート、ヘキサメチレンジアンモニウムテレフタレート又はテトラメチレンジアンモニウムアジペート、有利にヘキサメチレンジアンモニウムアジペート及びヘキサメチレンジアンモニウムテレフタレートを更なるポリアミド形成性モノマーとして使用することができる。カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン及びアジピン酸、イソフタル酸及び／又はテレフタル酸から合成されたポリカプロラクタム及びポリアミドは特に工業的に重要である。

有利な1実施態様で ϵ -カプロラクタム及びヘキサメチレンジアンモニウムアジペート(AH-塩)が使用される。

一般に、モノマーbの全量に対して30～100、有利に35～100重量%のラクタム及びモノマーbの全量に対して0～70、有利に0～65重量%の更なるポリアミド形成性モノマーが使用される。AH塩は、通常、水溶液に対して30～75、有利に35～70重量%の濃度の水溶液として使用される。通常、

ラクタム対A H塩の重量比は、4 : 1 ~ 20 : 1、有

利に5 : 1 ~ 15 : 1の範囲で選択される。

本発明により、その中にポリマーAが溶解されるポリアミド形成性モノマーbを、モノマーbに対して0.001~5重量%の水の存在下に重合させる。この重合は、0.005以上、例えば0.01~5重量%の水の存在下を実施するのが有利である。モノマーbに対して0.1~4.5、特に0.5~4重量%の水が特に有利である。このような条件下に、重合の速度は十分に高く、意外に、熱可塑性ポリマーAが溶液中に残るか、微細に分散される。

水を、ポリアミド形成性モノマーb中の熱可塑性ポリマーAの溶液に添加することができる。この溶液が既に水を含有する、例えばA H塩が水溶液として使用される場合には、水を更に加えなくても又はモノマーbに対して水の全量が本発明の範囲内であるような量でのみ水を添加する。

一般に、熱可塑性ポリマーAをポリアミド形成性モノマーbに添加する。しかしながら、ポリマーAを最初に採り、ポリアミド形成性モノマーbを添加することもできる。溶液中の熱可塑性ポリマーAの量は、大抵、1~75重量%である。従って、ポリアミド形成性モノマーの量は、25~99重量%である。この溶液は、熱可塑性ポリマーA 2~75、特に3~70重量%及びポリアミド形成性モノマーb 25~98、特に30~97重量%を含有するのが有利である。

ポリアミド形成性モノマーの融点に応じて、ポリマーAを、50~300℃、有利に80~290℃でモノマーb中に溶かす。溶液成分の十分な混合を得るために、A及びbの混合物を撹拌するのが有利である。例えば、撹拌ケトルがこの目的のために好適である。次いで、通常、水を一時に、少量ずつ又は連続的に添加する。この溶液の温度を同時に又は引き続き、通常180~330℃、有利に220~310℃に増加させる。この溶液は、その中で製造される装置中に残っていてよい又は温度が高まる前又はその後に、又は水を添加する前又はその後に、他の反応容器に移すことができる。

この新規組成物の製造のために、種々の方法が使用できる。従って、EP-A

－129195及び129196によれば、重合を過圧下に管中で特定の変換率まで実施して、プレポリマーを生じさせ、次いでこれを後縮合させることができる。新規組成物を製造するために同様に好適である2工程法が、US 2241322に記載されている。好適な後縮合条件は、例えばEP-A-38094に記載されている。

有利な方法は、大抵、75～90℃に予備加熱されている水含有溶液を反応容器に通す方法で実施され、この反応混合物は220～310℃、有利に240～290℃に加熱される。

反応容器は、バツフル、例えば整然混合素子（例え

ばズルツアーパッキング）又は非整然混合素子、例えばパッキング（例えばラッシュヒリング、球形又はパルリング）を有して、有利に融液中のモノマーの（高変換率を達成するための）最小滞留時間を確保させ、融液の移送が起こらないか又は最小移送のみが起る帯域（死帯域）及び逆混合をできるだけ避けるようにするのが有利である。

一般に、反応圧を、反応混合物が単一液相として存在するように選択する。一般にガスポケットの形成が流れの脈動を起こさせ、これが結果として逆混合及び非均一重合を生じさせうるので、このことが有利である。ここで圧力は、大抵、5～30、有利に8～18バール（絶対）である。

主として温度、圧力及び反応混合物の水含有率に依する滞留時間を、通常2～4、有利に2～2.5時間の範囲内で選択する。2時間より短い反応時間及び1重量%より低い水含有率の場合には、一般に86%よりも低い変換率が得られるだけである。4時間より長い反応時間は、一般に低い空時収率をもたらし、これは、付加的に大きくかつ技術的により複雑な反応器と結びつく。

カプロラクタムを使用する場合には、3000～9000、有利に5000～6700 g／モルの分子量を有するポリカプロラクタムを含有する組成物が通常、第1反応帯域の後に得られる。全末端基濃度は、一

般に220～670、有利に300～400ミリモル／kgであり、溶融粘度は

100～10000、有利に200～4000 mPa・s (270℃で)である。

この変換率(抽出物含量から計算され、ここで、

変換率 = 100 - 抽出物含量)は、

本発明によれば、少なくとも85%、有利には87%以上、特に有利には89%以上である。

一般に、過圧下での反応混合物を断熱的に、即ち第2反応帯域中で、蒸発のために必要な熱が外から供給されない方法で圧力を低下させ、第2反応帯域中の圧力を、大抵、0.1～1.1バール、有利に500～1050ミリバールの範囲にあるように選択する。一般に、第1反応帯域からの反応混合物は、この処理の間に215～300℃、有利に235～265℃に冷却する。

更に、揮発性成分、例えば使用されたラクタム及び更にモノマー単位並びにその蒸気-揮発性オリゴマーは、第2反応帯域中で蒸気と一緒に除去するのが有利である。更に有利な1態様では、揮発性成分を、連続的に、定量的にこのプロセスに、即ち第1反応帯域に戻す。

第2反応帯域中の滞留時間を、一般に2～60、有利に3～30分の範囲内で選択する。

カプロラクタムが使用される場合には、有利な方法は、通常、第2反応帯域の後に、3000～1400

0、有利に6000～12000 g/モルの分子量を有するカプロラクタムを含有する組成物を生じる。ここで、全末端基濃度は、一般に140～670、有利に170～330ミリモル/kgであり、熔融粘度は100～10000、有利に200～4000 mPa・s (270℃で)である。

この新規方法により製造された組成物は、熱可塑性ポリマーA少なくとも1種を、b又は種々のポリマミドBの混合物から得られるポリアミドBに加えて含有する。更に、こうして製造された組成物は、ポリマーAとモノマーb又はポリマーB又はこれらの混合物との反応から誘導される化合物を含有する。ポリマーAは、分解されないか又は極く僅かな程度にのみ分解され、従ってポリマーAの鎖

長は実質的に保留される。

大抵、第2反応帯域の後に得られる組成物は、慣用法で、例えば組成物を融液プロフィールの型中に排出させ、次いで、後者を水浴に通し、これを冷却し、次いでこれらを造粒することによりピースに変換することができる。

本発明の方法により得られる組成物は、自体公知の方法で抽出することができる。この組成物中に含有されるポリアミドBは、引き続き又は同時に、高分子量に又は高分子量ポリアミドBに変換することができる。

例えば、この組成物は、向流法により水で抽出する

ことができる(DD-A206999参照)。最終生成物の所望の粘度数(これは大抵、80~350ml/g)は、自体公知の方法で、乾燥又は高温での固相重縮合により調節することができる。

更なる処理のもう一つの可能性は、分子量の同時的増加を伴う気相抽出(EP-A284968参照)であり、この方法では、抽出及び加熱を過熱蒸気を用いて同時に実施することができる。ここで、最終生成物の所望の粘度数は、一般に80~350ml/gでもある。

この組成物は、添加剤を含有することができる。この添加剤は、通常、造粒の前及び/又はモノマーbの重合の前、その間またはその後、有利には後に添加される。

この組成物は、添加剤として全組成物に対して0~40、有利に1~39重量%のゴム耐衝撃性改良剤1種以上を含有することができる。

例えばポリアミド及び/又はポリマーAに好適である慣用の耐衝撃性改良剤を使用することができる。

ポリアミドの強靱性を増加するゴムは、一般に2つの主要特性を有する：これらは、-10℃より低い、有利には-30℃より低いガラス転移温度を有するエラストマーフラクションを含有し、かつ、これらは、ポリアミドと相互に作用することのできる官能基少なくとも1個を含有する。好適な官能基は、例えばカル

ボキシル、カルボン酸アンヒドリド、カルボン酸エステル、カルボキサミド、カ

ルボキシイミド、アミノ、ヒドロキシル、エポキシド、ウレタン及びオキサゾリン基である。

このブレンドの強靱性を増加するゴムの例は次のものである：前記官能基とグラフトされたEP及びEPDMゴム。好適なグラフト化試薬は、例えば無水マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートである。

これらのモノマーは、ラジカル開始剤、例えばクミルヒドロペルオキシドの存在又は不存在下に、融液又は溶液中でポリマー上にグラフトさせることができる。

特にエチレンコポリマーを包含するポリマーAとして記載される α -オレフィンコポリマーは、ポリマーAとしての代わりにゴムとして使用することもでき、かつそのものとして新規組成物と混合することができる。

好適なエラストマーのもう一つの群は、コア-シェルグラフトゴムよりなる。これらは、エマルジョン中で製造され、かつ少なくとも1つの硬成分と1つの軟成分よりなるグラフトゴムである。硬成分は、通常、最低25℃のガラス転移温度を有するポリマーを意味し、軟成分は0℃以下のガラス転移温度を有するポリマーを意味すると理解される。この生成物は、1つの

コア及び少なくとも1つのシェルを有する構造を有し、この構造はモノマーの付加の順序により決定される。軟成分は、一般にブタジエン、イソプレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート又はシロキサンから、かつ必要なら更なる成分から誘導される。好適なシロキサンコアは、例えば環状オリゴマーオクタメチルテトラシロキサン又はテトラビニルメチルテトラシロキサンから出発して製造することができる。これらを例えば γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランと開環性カチオン重合で、有利にスルホン酸の存在下に反応させて、軟シロキサンコアを生じさせることができる。このシロキサンは、例えば重合反応を加水分解可能な基、例えばハロゲン又はアルコキシを有するシラン、例えばテトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン又はフェニルトリメトキシシランの存在下に実施することにより架橋させることができる。ここで、好適なコ

モノマーの例は、スチレン、アクリロニトリル及び1個以上の重合可能な二重結合を有する架橋又はグラフト結合性モノマー、例えばジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、ブタンジオールジアクリレート又はトリアリル（イソ）シアヌレートである。硬成分は、一般にスチレン、 α -メチルスチレン及びそれらのコポリマーから誘導され、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びメチルメタクリレートは、ここで有利にコモノマーとして記載さ

れる。

有利なコア-シェルグラフトゴムは、1軟コア及び1硬シェル又は1硬コア、第1の軟シェル及び少なくとももう一つの硬シェルを含有する。官能基、例えばカルボニル、カルボキシル、アンヒドリド、アミド、イミド、カルボン酸エステル、アミノ、ヒドロキシル、エポキシ、オキサゾリン、ウレタン、尿素、ラクタム又はハロベンジル基の導入は、ここで、最終シェルの重合の間の適当な官能化されたモノマーの添加により実施するのが有利である。好適な官能化されたモノマーの例は、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸のモノ-又はジエステル、 α -ブチル（メタ）アクリレート、アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート及びビニルオキサゾリンである。官能基を有するモノマーの量は、一般に、コア-シェルグラフトゴムの全重量に対して0.1~25、有利に0.25~15重量%である。軟成分対硬成分の重量比は、一般に1:9~9:1、有利に3:7~8:2である。

ポリアミドの強靱性を高めるようなゴムは、自体公知であり、例えばEP-A 208187に記載されている。

好適な耐衝撃性改良剤のもう一つの群は、熱可塑性ポリエステルエラストマーよりなる。ポリエステルエラストマーは、大抵、ポリ（アルキレン）エーテルグリコールから誘導される長鎖セグメント及び低分子量

ジオール及びジカルボン酸から誘導される短鎖セグメントを有するセグメント化されたコポリエーテルエステルを意味すると理解される。このような生成物は自体公知であり、文献、例えばUS-A 3651014

中に記載されている。適当な生成物は、ハイトレル® (Du Pont)、アルニテル® (Akzo)、及びペルブレン® (Toyobo Co.Ltd.) なる名称で市場で入手される。

勿論、種々のゴムの混合物を使用することもできる。

更に、この組成物は、填料又は補強剤を、大抵、組成物の全重量に対して0～40重量%の量で含有することができる。

繊維質填料又は補強剤の例は、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスキー、アラミド繊維及び特に有利にはガラス繊維である。ガラス繊維が使用される場合には、これらはマトリックス材料との良好な相合性を得るためにサイズ及び付着促進剤で処理することができる。一般に、使用される炭素及びガラス繊維は、6～20 μm の直径を有する。

ガラス繊維は、短ガラス繊維の形及びロービングの形で混合することができる。仕上げられた射出成形部品中で、ガラス繊維の平均長さは0.08～0.5 mmであるのが有利である。

炭素及びガラス繊維は、織布、マット又はガラスロービングの形で使用することもできる。

好適な粒子填料は、非晶質シリカ、炭酸塩、例えば炭酸マグネシウム (チョーク)、粉末石英、雲母、種々の珪酸塩、例えばクレイ、白雲母、黒雲母、スゾイト (Suzoite)、錫マレタイト (tin maletite)、タルク、次亜塩素酸塩、金雲母、長石及び珪酸カルシウム、例えば珪灰石又はカオリン、特にか焼カオリンである。

特に好適な1実施態様では、粒状填料が使用され、その少なくとも95重量%、有利には少なくとも98重量%は、最終生成物で測定された直径 (最大直径) 45 μm 以下、有利に40 μm 以下を有し、かつ最終生成物で測定されたそのアスペクト比1～25、有利に2～20を有する。

この粒子直径は、例えばポリマーブレンドの薄片の電子顕微鏡を記録し、評価のために少なくとも25、有利に少なくとも50の填料粒子を用いることにより測定することができる。粒子直径の測定は、A S A E、491頁 (1983) の

処方に従う沈殿分析によって実施することもできる。 $40\mu\text{m}$ より小さい填料の重量フラクションも篩分析を用いて測定することができる。アスペクト比は、粒子直径対厚さの比（最大寸法対最小寸法）である。

特に有利な粒状填料は、タルク、カオリン、例えば焼カオリン又は珪灰石又はこれら填料2種又は全ての混合物である。これらの内、それぞれの場合に最終

生成物で測定された直径 $40\mu\text{m}$ 以下及びアスペクト比 $1.5\sim 25$ を有する粒子少なくとも95重量%のフラクションを有するタルクが特に有利である。カオリンは、有利にそれぞれ最終生成物で測定された直径 $20\mu\text{m}$ 以下及びアスペクト比 $1.2\sim 20$ を有する粒子少なくとも95重量%のフラクションを有する。

更なる添加剤の例は、処理助剤、安定剤及び酸化防止剤、熱安定化剤、UV安定剤、潤滑剤及び離型剤、消炎剤、染料及び顔料及び可塑化剤である。これらの量は、一般に、この組成物の全重量に対して40まで、有利には15重量%までである。

顔料及び染料は、一般に0～4、有利に0.5～3.5、特に0.5～3重量%の量で存在する。

熱可塑性プラスチックを着色するための顔料は、一般に公知である（例えば R. Gächter and H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, 494～510頁参照）。第1に好適な顔料の群は、白色顔料、例えば酸化亜鉛、硫化亜鉛、鉛白（ $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ）、リトポン、アンチモン白及び二酸化チタンよりなる。最も一般的に使用されている二酸化チタンの2種の結晶変形（ルチル及びアナタース型）の内、ルチル型が、新規成形材料に白色を与えるために特に有利に使用される。

本発明により使用することのできる黒色顔料は、酸化鉄黒（ Fe_3O_4 ）、スピネル黒（ $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{F}$

$\text{e})_2\text{O}_4$ ）、マンガン黒（二酸化マンガン、シリカ及び酸化鉄の混合物）、コバ

ルト黒及びアンチモン黒及び特に有利には一般にファーンエスブラック又はガスブラックの形で使用されるカーボンブラック（これに
関しては、G. Benzing, Pigments für Anstrichmitte

1, Expert-Verlag(1988)、78頁以降）である。

無機着色顔料、例えば酸化クロム緑又は有機着色顔料、例えばアゾ顔料及びフタロシアニンを、勿論本発明に従って特定の色相を得るために使用することができる。このような顔料は、一般に市場で入手可能である。

記載の顔料又は染料を混合物として、例えばカーボンブラックを銅フタロシアニンと一緒に使用するのも有利である。それというのも熱可塑性プラスチック中の色分配が一般に促進されるからである。

本発明により熱可塑性プラスチック材料に添加することのできる酸化防止剤及び熱安定剤は、例えば周期律表第I族の金属のハロゲン化物、例えばナトリウム、カリウム及びリチウムハロゲン化物であり、必要な場合にはハロゲン化銅（I）、例えば塩化物、臭化物又は沃化物と組み合わせて使用される。ハロゲン化物、特に銅のハロゲン化物は、電子の多いπリガンドを含有していてもよい。このような銅錯体の例は、例えばトリフェニルホスフィンとの銅ハロゲン錯体である。フッ化亜鉛及び塩化亜鉛も使用できる。更に、立

体的に障害されたフェノール、ヒドロキノン、この群の置換生成物、2級芳香族アミンが、必要な場合には燐含有酸又はその塩と組み合わせて、かつ、これら化合物の混合物を、有利にこの混合物の重量に対して1重量%までの濃度で 사용할ことができる。

UV安定剤の例は、種々の置換レゾルシノール、サリチレート、ベンゾトリアゾール及びベンゾフェノンであり、これらは一般に2重量%までの量で使用される。

通常、1重量%までの量で熱可塑性プラスチック材料に添加される潤滑剤及び離型剤は、ステアリン酸、ステアリルアルコール、アルキルステアレート及びステアラミド並びにペンタエリスリットと長鎖脂肪酸とのエステルである。カルシ

ウム、亜鉛又はアルミニウムとステアリン酸及びジアルキルケトン、例えばジステアリールケトンの塩も使用できる。

公知方法に比したこの新規方法の利点は、特に、熱可塑性のポリマーAの鎖長は全く短縮されないか又は僅かにのみ短縮されて、ポリマーAが組成物中に非常に微細に分散されて存在し、それにより、この組成物が非常に良好な機械特性を有することにある。特に、これらは殊に良好な剛性、良好な流動性及び優れた強靱性により優れている。

もう一つの利点は、この新規方法で得られる組成物の明るい自然の色である。

この新規方法で得られるこの組成物は、ポリマーA及びポリアミドBを特に微細に細分された形で含有するので、これらは、その成分が相互に非相容性であるが、組成物のポリマーAと又はポリアミドBと相容性であるポリマーブレンド中での相容化剤として好適である。

組成物のポリマーAと相容性であるようなポリマーブレンドの好適な成分 α の例は、Aに記載のものである。成分 α は、1種のポリマー又は2種以上のポリマーの混合物よりなっていてよい。成分 α は、組成物のポリマー又はポリマーAに相応するように選択することができる。しかしながら、成分 α は、Aと同じではあり得ない。従って、 α は、ポリフェニレンエーテルであり、Aはスチレンポリマーであってよい。又は α は特定の構造を有するポリアリーレンエーテルであり、Aは異なる組成のポリアリーレンエーテルであってよい。ポリマーAと α は、例えば異なる分子量又は分子量分布を有することで異なっていてよい。一般に成分 α は、ポリマーブレンド中に、ポリマーブレンドの全重量に対して1～97、有利に5～90重量%の量で存在する。

前記のように、好適な成分 β は、組成物のポリアミドBと相容性である全てのポリマーである。ポリマー β 又は2種以上の異なるポリマー β の混合物を使用することができる。熱可塑性ポリアミドは、特に有利に

使用される。このようなポリアミドは、自体公知であり、少なくとも5000g／モルの重量平均分子量を有する半結晶質又は非晶質の樹脂よりなり、これは、

通常ナイロンと称される。このようなポリアミドは、例えば、次の米国特許明細書中に記載されている：2071250、2071251、2130523、2130948、2241322、2312966、251606及び3393210。

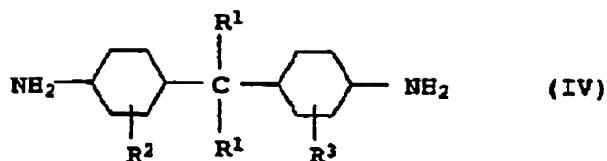
ポリアミド β は、例えば炭素原子数4～12の飽和の又は芳香族のジカルボン酸と炭素原子数14までの飽和又は芳香族のジアミンとの当モル量の縮合により又は ω -アミノカルボン酸の縮合又は相応するラクタムの重付加により製造することができる。

このようなポリアミドの例は、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンアゼラミド（ナイロン69）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカンジアミド（ナイロン612）、ポリアミド、例えばラクタムの開環により得られるポリカプロラクタム及びポリラウロラクタム及び更にポリ-11-アミノウンデカノイック酸及びジ（p-アミノシクロヘキシル）メタンとドデカンジオイック酸とから得られるポリアミドである。

成分 β として、2種以上の前記ポリマー又はそれらの成分の共重合により製造されたポリアミド、例えば

アジピン酸、イソフタル酸又はテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとのコポリマー又はカプロラクタム、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとのコポリマーを使用することもできる。このような部分的に芳香性のコポリアミドは、通常、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから誘導される単位40～90重量%を含有する。少量のテレフタル酸、有利に使用された全芳香族ジカルボン酸の10重量%以下を、イソフタル酸又は他の芳香族ジカルボン酸、有利に式中のカルボキシル基がパラ位に存在するもので代えることができる。

ポリアミド β の製造のために好適なモノマーは、例えば式IV：



[式中、 R^1 は水素又は $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、 R^2 及び R^3 はそれぞれ $C_1 \sim C_4$ -アルキル又は水素である]の環状ジアミンでもある。

特に有利なジアミンIVは、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン及び2,2-ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)プロパンである。

。

更なるジアミンIVは、1,3-及び1,4-シクロヘキサンジアミン及びイソホロンジアミンである。

テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから誘導される単位に加えて、部分的な芳香族コポリアミドは ϵ -カプロラクタムから誘導される単位及び／又はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから誘導される単位を含有する。

ϵ -カプロラクタムから誘導される単位の量は、50重量%まで、有利に20～50、特に25～40重量%であり、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから誘導される単位の量は60重量%まで、有利に30～60、特に35～55重量%である。

コポリアミドは、 ϵ -カプロラクタムの単位及びアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの単位の双方を含有してよく、この場合には、芳香族基を有しない単位の量が少なくとも10、有利に少なくとも20重量%であることが確保されるべきである。 ϵ -カプロラクタムから誘導される単位対アジピン酸とヘキサメチレンジアミンから誘導される単位の比には特別の制限は設けられない。

テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから誘導される単位50～80、特に60～75重量%及び ϵ -カプロラクタムから誘導される単位20～50、有利に25～40重量%を有するポリアミド β は、多く

の用途のために特に有利であることが立証された。

部分的な芳香族コポリアミド β は、例えばEP-A 1 291 95及びEP 1 291 96に記載の方法で製造することができる。

有利な部分的な芳香族ポリアミド β は、トリアミン単位、特にジヘキサメチレントリアミンの単位0.5重量%以下を含有するものである。トリアミン含分0.3重量%以下を有する部分的な芳香族ポリアミド β が特に有利である。

200℃より高い融点を有する線状ポリアミドが成分 β として有利に使用される。

有利なポリアミド β は、ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバカミド及びポリカプロラクタム並びにポリアミド6/6 T及びポリアミド66/6 T及びコモノマーとして環状ジアミンを含有するポリアミドである。これらポリアミドは、一般に96%濃度硫酸中の1重量%濃度溶液中、23℃で測定された相対粘度2.0~5を有し、これは約15000~45000の数平均分子量に相当する。2.4~3.5、特に2.5~3.4の相対粘度を有するポリアミドを使用するのが有利である。

成分 β の他の例は、例えば1,4-ジアミノブタンとアジピン酸との高温での共重合により得られるポリアミド(ポリアミド4,6)である。この構造を有するポリアミドの製造法は、例えばEP-A 3 8094

、EP-A 3 8582及びEP-A 3 9524に記載されている。

ポリマーブレンド中の成分 β の量は、ポリマーブレンドの全重量に対して1~97、有利に5~90重量%であってよい。

ポリマーブレンド中の相容化剤 γ としての本発明により使用される組成物は、そのものとして又は既に添加剤が提供された形で使用することができる。組成物そのものを成分 γ として使用するのが有利である。大抵、このポリマーブレンドは、このポリマーブレンドの全重量に対して2~80、有利に5~70重量%の成分 γ を含有する。

更に、このポリマーブレンドは、更なる成分 δ として1種のゴム耐衝撃性改良剤又は2種以上のゴム耐衝撃性改良剤の混合物を含有することができる。好適な

成分 δ は、組成物の添加剤として前記されているようなものである。この成分 γ は、ゴム耐衝撃性改良剤を含有し、後者はポリマーブレンド中の成分 δ として付加的に含有されているものと同じ又はそれとは異なるものであってよい。ポリマーブレンドは、一般に、ポリマーブレンドの全重量に対して0～40、例えば0～30、有利に0～25重量%の成分 δ を含有する。

有利な1態様で、このポリマーブレンドは、填料、又は補強剤 ϵ を含有する。
好適な填料又は補強剤の例

は、この組成物のための前記のものである。

ポリマーブレンドは、成分 ϵ 0～60、例えば0～40、有利に0.5～20重量%を含有することができる。

更に、このポリマーブレンドは、添加剤 χ 、例えば処理剤、安定剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤又は離型剤、防炎剤、染料、顔料又は可塑剤化剤を含有することができる。勿論、このポリマーブレンドは2種以上の添加剤の混合物を含有することができる。ポリマーブレンド中で使用できる好適な添加剤には、この組成物用の添加剤として記載されているものが包含される。成分 χ は、この成分中に使用されている添加剤と異なってよい。一般に、ポリマーブレンド中の成分 χ の量は、ポリマーブレンドの全重量に対して0～30、有利に0～20重量%である。

このポリマーブレンドは、例えば慣用の混合装置、例えばミキサー、ニーダー、押出機、例えばスクリュウ押出機、有利に2軸スクリュウ押出機又はミル、例えばバンダリー又はブラベンダーミル中で成分を混合し、次いで、この混合物を押出すことにより製造することができる。

通例、押出物を冷却し、押出の後に粉碎する。

成分を混合する順序は変更することができ、2種又は必要な場合には3種の成分を予め混合することができるが、すべての成分を一緒に混合することも可能である。

非常に均質な成形材料を得るために、十分な混合が有利である。この目的のた

めに、一般に、280～380℃で0.2～30分の平均攪拌時間が必要である。

このポリマーブレンドは、特にその良好な強靱性により優れている。組成物及びポリマーブレンドの双方が成形体、フィルム又は繊維の製造のために好適である。これら材料を特に容易に使用することができる分野は、自動車工業である。

実施例

性能特性の試験

ポリアリーレンエーテルスルホンA²中に酸基を有する単位の量は、パーソンズ他 (Parsons et al., Polymer 34(1994), 2836) による¹H-NMR測定によって測定した。

ポリアリーレンエーテルスルホンの粘度数は、N-メチルピロリドン中の1重量%濃度の溶液を使用して25℃で測定した。

ポリフェニレンエーテルの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（前記の条件下で）によって測定した。

組成物の乾燥顆粒を加工して、標準試験小片、円板および引張試験片を製造した。ポリマーブレンドの乾燥顆粒を加工して、ISO片 (ISO bar) および円板を

製造した。加工は、融液温度280℃および金型温度80℃で実施した。

メルトポリュームインデックス (MVI) は、275℃および負荷5 kg 下で実施した。

弾性率 [N/mm^2] は、引張試験片上においてDIN 53457に従って、試験速度1 mm/分における引張応力曲線の起点での正接の傾きから測定した (10試験の平均値)。

ノッチ付衝撃強度 (a_k [kJ/m^2]) は、標準試験小片を使用し、DIN 53453に従って、支持されていない標準試験小片に急激な衝撃 (sudden impact) を与え、小片を破断するのに要したエネルギーを測定することによって測定した (10回の個々の試験)。

衝撃強さ (a_n [kJ/m^2]) は、ノッチなしISO片を使用してISO 17

9, part Iに従って測定した。

全針入エネルギー (total penetration energy) (W_{tot} N/m) は、DIN 53443による円板を使用して、強く支持された円板に針入素子 (penetration element) を使用して一定速度 (4.5 m/s) で針入させることによって測定した。全針入エネルギーは作用力-変形曲線 (force-deformation curve) (5回の個々の測定) から求めた。

組成物の色は、視覚的に評価した。カラースケール

(color scale) の範囲は、非常に明るい (1) - ベージュ (2) - 帯褐色 (3) - 褐色 (4) - 濃褐色 (5) である。

非晶質ポリマー A1~A4

A1: 式 I₂ の繰返し単位を有し、粘度数 48 ml/g を特徴とするポリアリーレンエーテルスルホン、例えば

ば ウ ル ト ラ ゾ ン (Ultrason) ® S 1 0 1 0 (BASF

)。

A2: 酸基を有するポリアリーレンエーテルスルホン ジクロロジフェニルスルホン 5.742 g 、ビスフェノール A 4.374 kg および 4, 4'-ジヒドロキシ吉草酸 112 g を N-メチルピロリドン 29 kg 中に窒素雰囲気下で溶解させ、無水炭酸カリウム 2.820 kg を添加した。

反応混合物を、最初に反応水および N-メチルピロリドンを留去しながら 180°C 、 300 mbar で 1 時間加熱し、次いで更に 190°C で 6 時間反応させた。

N-メチルピロリドン 40 kg を添加した後、無機成分を濾過分離した。塩基性の基を、氷酢酸 50 ml を添加することによって中和し、その後、ポリマーを水中での沈殿によって単離させた。水による抽出後に、生成物を減圧下に 140°C で乾燥させた。白色粉末が得られた。

酸基を有する単位の量は、N-NMRにより 1.4

重量%と測定され、かつ生成物の粘度数は38.1 ml/gであった。

A3: 溶剤としてクロロホルムを使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって測定された重量平均分子量40000 g/molを特徴とするポリフェニレンエーテル。

A4: アクリロニトリル含有量25重量%および粘度数80 ml/g (ジメチルホルムアミド中の0.5重量%濃度の溶液を使用して25℃で測定した)を特徴とするポリ(スチレン-コ-アクリロニトリル) (例えばルラン (Luran)® 358 N)。

添加剤:

C1: 繊維の太さ (fiber thickness) 10 μmおよびポリウレタンサイズ (size) を有するガラス繊維。

C2: 平均粒径1.5 μmを有するタルク。

D: MFI 3 g/10分 (負荷2.16 kgおよび230℃で測定した)を特徴とする、マレイン酸/無水マレイン酸0.7重量%で変性されたエチレン/プロピレンゴム。

組成物1の製造および比較試験V6およびV7

ポリマーA 18 kgを、カプロラクタム24 kg中に溶解させた。水1000 gを添加した後、この混合物を、攪拌ケトル中、内圧7.5バールで235℃に加熱した。2時間の初期縮合 (precondensation) 後、容器を1.5時間かけて圧力を低下させ、次いで後縮

合 (postcondensation) を235℃で2.5時間実施した。

次いで、融液をケトルから排出し、造粒させた。得られた顆粒を熱水で抽出した。

この生成物の特性決定において得られた結果を表1に示す。

組成物2～5、V6およびV7を同様に製造した。使用される量および性能特性の試験で得られた結果を表1に示す。

比較試験

比較の目的のために、ポリアリーレンエーテルA1を、280℃で、96重量%濃度の硫酸中の0.5重量%の溶液を使用して測定した粘度数146ml/gを有することを特徴とするポリアミド6（例えばウルトラミッド（Ultramid）B、BASF）と押出機（ZSK30（Werner and Pfleiderer社））中で混合し、次いでこの混合物を造粒させた。得られた顆粒を減圧下に80℃で6時間かけて乾燥させた。結果を表1に示す（V8）。

成形材料V9～V11も同様に製造した、但し成形材料V11の加工は融液温度250℃で実施した。

表1：

組成物	1	2	3	4	5	V6	V7	V8	V9	V10	V11
ε-カプロラクタム [kg]	24	27	24	24	24	24	24	-	-	-	-
A1 [kg]	8	3	7	-	-	-	-	1.5	1.31	-	-
A2 [kg]	-	-	1	-	-	-	-	-	0.19	-	-
A3 [kg]	-	-	-	8	-	-	-	-	-	1.5	-
A4 [kg]	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	1.5
水 [kg]	1	1	1	1	1	0	5.5	-	-	-	-
ポリアミド6 [kg]	-	-	-	-	-	-	-	4.5	4.5	4.5	4.5
製造方法	S	S	S	S	S	S	S	E	E	E	E
特性											
α_n [kJ/m ²]	345	404	410	376	319	a)	103	78	210	67	120
W_{tot} [Nm]	33.4	46.6	43.2	29.1	34.2	-	1.1	1.2	3.2	0.9	1.1
MVI [ml/10']	178	234	246	231	248	-	>250	145	149	178	201
色	1	1	1	1	1	-	2	2	2	3	2

S：攪拌ケトル

E：押出機

a) 重合せず

造粒された組成物1、2および5をガラス繊維CまたはゴムDのいずれかと押出機中で融液温度280℃で混合した。次いで、これらの混合物を造粒し、加工して、試験片を得た。

比較の目的のために、ポリマーA1またはA4およびポリアミド6の造粒され

た成形材料を、ガラス繊維Cと押出機中で類似の方法で混合した（比較例V15およびV16参照）。これらの生成物の組成および機械的特性を表2に示す。

表2：

例	12	13	14	V15	V16	17	18	19	V20
成分【重量%】：									
組成物1	70	-	-	-	-	80	-	67.5	-
組成物2	-	70	-	-	-	-	-	-	-
組成物5	-	-	70	-	-	-	80	-	-
A1	-	-	-	17.5	-	-	-	-	16.8
A4	-	-	-	-	17.5	-	-	-	-
ポリアミド6	-	-	-	52.5	52.5	-	-	-	50.7
C1	30	30	30	30	30	-	-	-	-
C2	-	-	-	-	-	-	-	12.5	12.5
D	-	-	-	-	-	20	20	20	20
特性：									
α_n [kJ/m ²]	80	67	59	55	32	-	-	347	97
α_k [kJ/m ²]	-	-	-	-	-	56	49	17	5
弾性率[N/mm ²]	9200	9550	10100	9200	9700	2000	2150	2800	2900
W_{tot} [Nm]	-	-	-	-	-	78	69	78	2
MVI*) [ml/10']	88	105	108	68	87	76	165	20	17

*) 275℃および負荷5kg

ポリマーブレンド：

成分 α_1 ：ポリアリーレンエーテルA1

成分 α_2 ：ポリスチレンーコアクリロニトリルA4

成分 α_3 ：ポリフェニレンエーテルA3

成分 β_1 ：

粘度数150ml/g（DIN53727により96重量%濃度硫酸中の0.5重量%濃度の溶液中で測定した）を特徴とするポリカプロラクタム（ポリイミド6、例えばウルトラミッド®B3（BASF））

成分 γ_1 ：組成物1

成分 γ_2 ：組成物3

成分 γ_3 ：組成物4

成分 δ_1 ：ゴムD

ポリマーブレンドの製造

該成分を、2軸スクリュウ押出機（ZSK30（Werner and Pfleiderer社））中に、270～320℃で押出量10kg/hで250分間混合し、押出し、次いで造粒した。乾燥後、顆粒を射出成形して、試験片を得た。ポリマーブレンドの重量組成および機械的試験の結果を表3に示す。

表3:

例	21	V22	23	V24	25	V26	27	V28	V29	30
成分 [重量%]										
α_1	-	10.6	-	-	-	-	-	9	30	27
α_2	-	-	-	10.6	-	-	-	-	-	-
α_3	-	-	-	-	-	10.6	-	-	-	-
β_1	60	89.4	60	89.4	60	89.4	51	76	70	63
γ_1	40	-	-	-	-	-	34	-	-	10
γ_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
γ_3	-	-	40	-	40	-	-	-	-	-
δ_1	-	-	-	-	-	-	15	15	-	-
特性:										
a_n [kJ/m ²]	356	214	324	138	361	167	404	301	126	324
a_k [kJ/m ²]	4.3	2.4	3.9	1.4	4.2	2.4	34.1	12.5	2.3	4.0
W_B [Nm]	35.1	11.2	27.1	2.1	22.4	3.2	57.0	24.1	2.1	24.1

表3 (続き) :

例	V31	32	V33	34	35	V36	37	38
成分 [重量%]								
α_1	25.5	23	-	-	-	-	-	-
α_2	-	-	30	27	23	-	-	-
α_3	-	-	-	-	-	30	27	23
β_1	59.5	53.5	70	63	53.5	70	63	53.5
γ_1	-	8.5	-	-	-	-	-	-
γ_2	-	-	-	10	8.5	-	-	-
γ_3	-	-	-	-	-	-	10	8.5
δ_1	15	15	-	-	15	-	-	15
特性:								
a_k [kJ/m ²]	252	412	87	145	317	98	287	367
a_n [kJ/m ²]	11.4	31.2	1.6	3.5	12.3	2.5	4.1	17.5
W_g [Nm]	32.1	54.4	1.5	11.2	31.2	2.3	21.2	45.2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 97/05795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08L77/02 C08G69/16 C08G69/18 C08J3/09		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08L C08G C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 494 450 A (BAYER AG) 15 July 1992 ---	
A	EP 0 374 988 A (STAMICARBON) 27 June 1990 cited in the application ---	
A	DE 41 02 996 A (BAYER AG) 6 August 1992 cited in the application -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 December 1997		Date of mailing of the international search report 05/01/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05795

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0494450 A	15-07-92	DE 4100314 A	09-07-92
EP 0374988 A	27-06-90	CA 2003212 A	19-05-90
		JP 2189360 A	25-07-90
DE 4102996 A	06-08-92	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US

(72)発明者 ヘルベルト フィッシュ
ドイツ連邦共和国 D-67157 ヴァッヘンハイム インデアエゼルスヴァイデ
8